

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015106

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.CI. H01M 4/06
H01M 6/08

(21)Application number : 11-199629 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1999 (72)Inventor : NOYA SHIGETO
SUMIYAMA SHINICHI
HOSHINA YASUKO
FUJIWARA KYOKO
MOTOTANI YUJI

(30)Priority

Priority number : 10286765	Priority date : 08.10.1998	Priority country : JP
11125120	30.04.1999	
11125121	30.04.1999	JP
11125122	30.04.1999	
		JP
		JP

(54) ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide alkaline battery with strong negative load discharging performance even after stored under high temperature for a long time by including one kind or more of Zn oxide, Ca oxide, Y oxide, and titanium dioxide in positive electrode mix.

SOLUTION: When oxide such as Zn oxide is added to a positive electrode mix including manganese dioxide and nickel oxy-hydroxide as positive electrode active materials, oxygen overvoltage of the positive electrode is raised to suppress the oxygen generating reaction and hardly cause self-discharge reaction. When the oxide content rate in the positive electrode mix is 0.1-10 mol% of the nickel oxy-hydroxide, it exhibits superior discharge performance at the initial time and after stored under the high temperature. Where the positive electrode mix is composed of manganese dioxide 20-90 wt.% and the nickel oxy-hydroxide 10-80 wt.%, it exhibits superior discharge performances at the initial time and after stored under the high temperature. Zinc oxide, calcium oxide, and yttrium oxide are suitably used for the Zn oxide, Ca oxide, and Y oxide respectively.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-15106

(P2001-15106A)

(43)公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/06
6/08

識別記号

F I

H 01 M 4/06
6/08

テマコト[®] (参考)

E 5 H 01 5
A 5 H 02 4

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-199629

(22)出願日

平成11年7月13日 (1999.7.13)

(31)優先権主張番号

特願平10-286765

(32)優先日

平成10年10月8日 (1998.10.8)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31)優先権主張番号

特願平11-125120

(32)優先日

平成11年4月30日 (1999.4.30)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(31)優先権主張番号

特願平11-125121

(32)優先日

平成11年4月30日 (1999.4.30)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人

000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者

野矢 重人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者

住山 真一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人

100072431

弁理士 石井 和郎

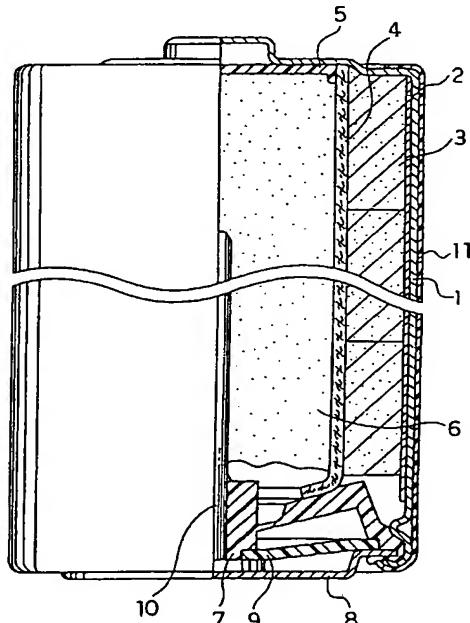
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ電池

(57)【要約】

【課題】 高温で長期保存後も強負荷放電性能を維持するアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備するアルカリ電池において、前記正極合剤に亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物および二酸化チタンよりなる群から選択された少なくとも1種の酸化物を含有させる。



1 正極ケース 3 正極合剤ベレット
2 亜鉛塗装膜 6 ゲル状負極
7 8 9 10 11 12

*する事が検討されている（例えば、特開昭57-72266号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、正極活物質として二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池は、オキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ乾電池と比較して保存性能が悪く、特に、高温で保存した場合、自己放電が大きい。そして、長期間保存した後は、オキシ水酸化ニッケルを含まない電池より強負荷放電性能に劣るという問題がある。本発明は、上記問題点を鑑み、高温で長期間保存した後も強負荷放電性能を維持し得るアルカリ電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを活物質として含有する正極合剤、亜鉛を活物質とする負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、前記正極合剤が亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリウム酸化物および二酸化チタンよりなる群から選択された少なくとも1種の酸化物を含有することを特徴とする。前記酸化物の含有率は、前記正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルの0.1～10モル%であることが好ましい。前記亜鉛酸化物は酸化亜鉛または水酸化亜鉛であり、前記カルシウム酸化物は酸化カルシウムであり、前記イットリウム酸化物が酸化イットリウムまたは水酸化イットリウムである請求項1または2記載のアルカリ電池。

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

特に、二酸化マンガン20～80重量%およびオキシ水酸化ニッケル20～80重量%からなると、初度の放電性能に優れる。

【0007】

【実施例】図1は本発明の一実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。この電池は、以下のようにして製造される。正極ケース1は、ニッケルメッキされた鋼からなる。この正極ケース1の内部には、黒鉛塗装膜2が形成されている。この正極ケース1の内部に、二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルを主成分として含む短筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入し、ケース内において再加圧することによりケース1の内面に密着させる。そして、この正極合剤ペレット3の内側にセパレータ4および絶縁キャップ5を挿入した後、セパレータ4と正極合剤ペレット3を湿潤させる目的で電解液を注液する。電解液には、例えば40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いる。注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填する。ゲル状負極6は、例えばゲル化剤のポリアクリル酸ソーダ、アルカリ電解液、および負極活物質の亜鉛粉末からなる。次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に差し込む。そして正極ケース1の開口端部を封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて正極ケース1の開口部を密着する。次いで、正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆する。こうしてアルカリ電池が完成する。

【0008】《実施例1》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50：50：5の割合で配合し、さらに、この配合物にオキシ水酸化ニッケルの5モル%に相当する量の酸化亜鉛を添加した。そして、活物質（二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケル）100重量部に対して、電解液1重量部を混合した後、ミキサーで均一に攪拌・混合して一定粒度に整粒した。得られた粒状物を中空円筒型に加圧成型して正極合剤aを作製した。電解液には、40重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。また、酸化亜鉛の代わりに水酸化

亜鉛を用い、同様にして正極合剤bを作製した。得られた正極合剤a、bを用いて、図1に示す単3サイズのアルカリ電池A、Bをそれぞれ組み立てた。そして、60℃で7日間保存した後、電池内部でのガス発生量を測定した。また、初度および80℃で3日間保存後の電池をそれぞれ20℃で1000mWの定電流で連続放電させ、電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間を測定した。

【0009】《実施例2》酸化亜鉛の代わりに酸化カルシウムを用い、水酸化亜鉛の代わりに水酸化カルシウムを用いたほかは、実施例1と同様にして正極合剤c、dを作製し、アルカリ電池C、Dを組み立て、ガスの発生量および放電持続時間を測定した。

【0010】《実施例3》酸化亜鉛の代わりに酸化イットリウムを用い、水酸化亜鉛の代わりに水酸化イットリウムを用いたほかは、実施例1と同様にして正極合剤e、fを作製し、アルカリ電池E、Fを組み立て、ガスの発生量および放電持続時間を測定した。

【0011】《実施例4》酸化亜鉛の代わりに二酸化チタンを用いたほかは、実施例1と同様にして正極合剤gを作製し、アルカリ電池Gを組み立て、ガスの発生量および放電持続時間を測定した。

【0012】《比較例1》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50：50：5の割合で配合し、酸化亜鉛を用いないほかは、実施例1と同様にして正極合剤hを作製した。また、酸化亜鉛の代わりに、酸化ビスマス、酸化インジウムおよび酸化カドミウムを用い、実施例1と同様にして正極合剤i、jおよびkを作製した。そして、これらの正極合剤を用い、実施例1と同様にしてアルカリ電池H、I、JおよびKを組み立て、ガスの発生量および放電持続時間を測定した。表1に電池A～Kのガス発生量および放電持続時間を示す。ただし、ガス発生量および放電持続時間いずれも電池10個の平均値から算出し、電池Hのガス発生量および初度の放電持続時間を100として示した。

【0013】

【表1】

	電池	正極合剤に添加した酸化物	60°Cでのガス発生量	持続時間	
				初度	80°C、3日間保存後
実施例	A	ZnO	80	101	68
	B	Zn(OH) ₂	82	102	65
	C	CaO	79	106	57
	D	Ca(OH) ₂	79	103	67
	E	Y ₂ O ₃	82	105	57
	F	Y(OH) ₃	81	104	56
	G	TiO ₂	75	104	58
比較例	H	添加物なし	100	100	37
	I	Bi ₂ O ₃	150	98	30
	J	In ₂ O ₃	75	100	48
	K	CdO	110	99	44

(終止電圧 0.9 V)

【0014】表1から明らかなように、正極合剤に酸化亜鉛、水酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化イットリウム、水酸化イットリウムまたは二酸化チタンを添加した電池A～Gのガス発生量は、これらを添加しない電池Hと比較して減少している。また、電池A～Gの保存後の放電持続時間は、電池H～Kより長い。なお、酸化ビスマスを添加した電池Iでは、内部短絡による電圧低下が認められる。また、電池JおよびKは、電池Hより保存後の放電特性に向が認められるが、電池A～Gほど優れてはいない。

【0015】《実施例5》正極合剤中への酸化亜鉛の添加量を検討した。二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケ*

*ル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、さらに、得られた配合物に表2に示す量（オキシ水酸化ニッケルに対するモル比率）の酸化亜鉛を添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、それぞれ電池を組み立てた。得られた各電池の初度および80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表2にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池Hの初度の放電持続時間を100として示した。

【0016】

【表2】

酸化亜鉛 添加量(モル%)	持続時間	
	初度	80°C、3日間保存後
0.0	100	37
0.1	101	45
1.0	102	54
2.0	106	60
5.0	101	68
10.0	97	66
15.0	85	50

(終止電圧 0.9 V)

【0017】《実施例6》正極合剤中への酸化カルシウムの添加量を検討した。二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、さらに、表3に示す量（オキシ水酸化ニッケル

に対するモル比率）の酸化カルシウムを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、それぞれ電池を組み立てた。得られた各電池の初度および80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様に

して測定した。表3にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池Hの初度の放電持続時間を100として示した。

*【0018】

【表3】

*

酸化カルシウム 添加量(モル%)	持続時間	
	初度	80°C、3日間保存後
0.0	100	37
0.1	101	45
1.0	104	52
2.0	108	63
5.0	103	70
10.0	99	69
15.0	90	49

(終止電圧0.9V)

【0019】《実施例7》正極合剤中への酸化イットリウムの添加量を検討した。二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、さらに、表4に示す量(オキシ水酸化ニッケルに対するモル比率)の酸化イットリウムを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、それぞれ電池を組み立てた。得られた各電池の初度および8

※0°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表4にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池Hの初度の放電持続時間を100として示した。

20 【0020】

【表4】

※

酸化イットリウム 添加量(モル%)	持続時間	
	初度	80°C、3日間保存後
0.0	100	37
0.1	102	44
1.0	104	53
2.0	107	62
5.0	102	69
10.0	95	68
15.0	87	48

(終止電圧0.9V)

【0021】《実施例8》正極合剤中への二酸化チタンの添加量を検討した。二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を重量比50:50:5の割合で配合し、さらに、表5に示す量(オキシ水酸化ニッケルに対するモル比率)の二酸化チタンを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、それぞれ電池を組み立てた。得られた各電池の初度および80°Cで3

日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表5にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池Hの初度の放電持続時間を100として示した。

【0022】

40 【表5】

二酸化チタン 添加量(モル%)	持続時間	
	初度	80°C、3日間保存後
0.0	100	37
0.1	103	47
1.0	105	53
2.0	109	65
5.0	105	72
10.0	100	70
15.0	89	51

(終止電圧 0.9 V)

【0023】表2～5から明らかなように、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルに対して酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウムまたは二酸化チタンを0.1～1.5モル%添加した電池は、これらを添加しない電池Hよりも高温保存した後の放電性能が向上する。また、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウムまたは二酸化チタンを1.5モル%添加すると、所定の方法により得られるペレット中の正極活性物質の割合が減少するために、初度の放電持続時間が短くなる。

【0024】次に、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケルの添加量を検討した。

《比較例2》亜鉛酸化物、カルシウム酸化物、イットリ*

*ウム酸化物、および二酸化チタンのいずれも添加せず、二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表6に示す配合比で混合し、実施例1と同様にして正極合剤を作製して、電池No.1～8を組み立てた。

【0025】電池No.1～8について、初度および80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表6にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No.1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0026】

【表6】

電池 No.	正極合剤(重量比)			持続時間	
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度	80°C、3日間 保存後
1	100	0	5	100	37
2	95	5	5	102	38
3	90	10	5	108	46
4	80	20	5	129	63
5	50	50	5	145	72
6	20	80	5	159	73
7	10	90	5	170	52
8	0	100	5	169	—

(終止電圧 0.9 V)

【0027】《実施例9》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表7に示す配合比で混合し、さらにオキシ水酸化ニッケルの5モル%の量の酸化亜鉛を添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、電池No.9～15を組み立てた。

【0028】電池No.9～15について、初度および80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と

同様にして測定した。表7にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No.1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0029】

【表7】

11

12

電池 No.	正極合剤(重量比)			持続時間	
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度	80°C、3日間 保存後
9	95	5	5	101	50
10	90	10	5	108	59
11	80	20	5	133	79
12	50	50	5	152	93
13	20	80	5	163	96
14	10	90	5	165	90
15	0	100	5	162	86

(終止電圧 0.9 V)

【0030】《実施例10》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表8に示す配合比で混合し、さらにオキシ水酸化ニッケルの5モル%の量の酸化カルシウムを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、電池No. 16~22を組み立てた。

【0031】電池No. 16~22について、初度およ*

*び80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表8にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No. 1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0032】

【表8】

電池 No.	正極合剤(重量比)			持続時間	
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度	80°C、3日間 保存後
16	95	5	5	103	50
17	90	10	5	108	59
18	80	20	5	132	84
19	50	50	5	158	97
20	20	80	5	167	98
21	10	90	5	165	90
22	0	100	5	160	87

(終止電圧 0.9 V)

【0033】《実施例11》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表9に示す配合比で混合し、さらにオキシ水酸化ニッケルの5モル%の量の酸化イットリウムを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、電池No. 23~29を組み立てた。

【0034】電池No. 23~29について、初度およ*

び80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1と同様にして測定した。表9にその結果を示す。ただし、放電持続時間はいずれも電池10個の平均値から算出し、電池No. 1の初度の放電持続時間を100として示した。

【0035】

【表9】

電池 No.	正極合剤(重量比)			持続時間	
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度	80°C、3日間 保存後
23	95	5	5	102	51
24	90	10	5	107	58
25	80	20	5	130	82
26	50	50	5	160	95
27	20	80	5	165	97
28	10	90	5	164	89
29	0	100	5	162	85

(終止電圧 0.9 V)

【0036】《実施例12》二酸化マンガン、オキシ水酸化ニッケル、および黒鉛を表10に示す配合比で混合し、さらにオキシ水酸化ニッケルの5モル%の量の二酸化チタンを添加した。そして、実施例1と同様にして正極合剤を作製し、電池No. 30~36を組み立てた。

【0037】電池No. 30~36について、初度および80°Cで3日間保存した後の放電持続時間を実施例1*

電池 No.	正極合剤(重量比)			持続時間	
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度	80°C、3日間 保存後
30	95	5	5	104	51
31	90	10	5	107	58
32	80	20	5	133	87
33	50	50	5	157	98
34	20	80	5	168	99
35	10	90	5	164	91
36	0	100	5	162	88

(終止電圧0.9V)

【0039】表6~10から明らかなように、オキシ水酸化ニッケルの添加量にかかわらず、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウムまたは二酸化チタンを添加した電池No. 9~36の高温保存後の放電性能は、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウムおよび二酸化チタンのいずれも添加していない電池No. 1~8よりも向上する。特に、二酸化マンガンが20~90重量%、オキシ水酸化ニッケルが10~80重量%であると、初度および保存後の放電性能に優れ、オキシ水酸化ニッケルが20~80重量%であると、保存性の向上が顕著である。初度における放電特性は、オキシ水酸化ニッケルの添加量に比例して向上するが、オキシ水酸化ニッケルが90重量%以上になると、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化イットリウムまたは二酸化チタンの添加量が多くなる。したがって、所定の方法により得られる正極合剤中の正極活物質の割合が減少し、放電持続時間が短くなる。なお、電池No. 8では、オキシ水酸化ニッケルの自己放電による酸素発生により漏液が生じた。

【0040】

【発明の効果】上記のように、本発明によると、二酸化

20 マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルを正極合剤に含むアルカリ電池の自己放電反応を抑制し、保存後も強負荷放電性能を維持することができる。

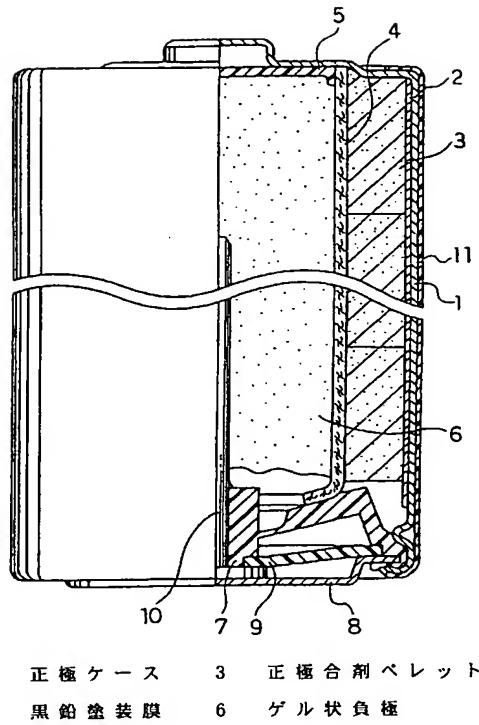
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。

【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 黒鉛塗装膜
- 3 正極合剤ペレット
- 30 4 セパレータ
- 5 絶縁キャップ
- 6 ゲル状負極
- 7 樹脂製封口板
- 8 底板
- 9 絶縁ワッシャ
- 10 負極集電体
- 11 外装ラベル

【図1】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平11-125122

(32) 優先日 平成11年4月30日(1999. 4. 30)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 保科 康子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤原 教子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 元谷 祐司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H015 AA02 EE01 EE06 HH01

5H024 AA01 AA03 AA14 EE06 FF07
FF32 HH01